

## Synthese und Reaktionsverhalten der Titanocen-Verbindungen ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ti(C≡C–C≡CR)<sub>2</sub> und ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ti(C≡C–SiMe<sub>2</sub>–C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Kristallstruktur von [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ti(C≡C–C≡CC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]Pd(PPh<sub>3</sub>)<sup>1</sup>

Heinrich Lang <sup>a,\*</sup>, Iuan-Yuan Wu <sup>a</sup>, Susanne Weinmann <sup>a</sup>, Christian Weber <sup>a</sup>,  
Bernhard Nuber <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Technische Universität Chemnitz-Zwickau, Institut für Chemie, Lehrstuhl Anorganische Chemie, Straße der Nationen 62, D-09107 Chemnitz, Germany

<sup>b</sup> Anorganisch-Chemisches Institut, Ruprecht-Karls-Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen 9 Dezember 1996

### Abstract

The reaction of [Ti]Cl<sub>2</sub> (**1**) {[Ti] = ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ti} with two equivalents of LiC≡C–C≡CR (**2a**: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, **2b**: R = SiMe<sub>3</sub>) produces the bis[( $\sigma$ )-1,3-butadiene-1-yl] titanocenes [Ti](C≡C–C≡CR)<sub>2</sub> (**3a**: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, **3b**: R = SiMe<sub>3</sub>) in high yield; with LiC≡C–SiMe<sub>2</sub>–C≡CSiMe<sub>3</sub> (**4**) the bis[( $\sigma$ )-1,4-pentadiene-1-yl] titanocene [Ti](C≡C–SiMe<sub>2</sub>–C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**5**) is formed. Compounds **3** and **5** afford with equimolar amounts of Ni(CO)<sub>4</sub> (**6**) the heterobimetallic nickel–titanium complexes {[Ti](C≡C–C≡CR)<sub>2</sub>}Ni(CO) (**7a**: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, **7b**: R = SiMe<sub>3</sub>) and {[Ti](C≡C–SiMe<sub>2</sub>–C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}Ni(CO) (**8**) in quantitative yields. On treatment of molecule **8** with two mole equivalents of Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (**9**) compound {[Ti](C≡C–SiMe<sub>2</sub>–[( $\eta^2$ -C≡CSiMe<sub>3</sub>)Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>])<sub>2</sub>}Ni(CO) (**10**) is formed in which the inner C≡C triple bonds of the 1,4-pentadiene-1-yl groupings are  $\pi$ -bonded to a low-valent Ni(CO) building block, whereas the outer C=C double bonds are each  $\eta^2$ -coordinated to a Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> transition metal fragment. Moreover, the reaction of molecule **5** with Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (**9**) yields, depending on the amount of Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> used, different products: {[Ti](C≡C–SiMe<sub>2</sub>–C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}Co(CO)<sub>6</sub> (**11**), [Ti](C≡C–SiMe<sub>2</sub>–C≡CSiMe<sub>3</sub>)(C≡C–Me<sub>2</sub>Si–[( $\eta^2$ -C≡CSiMe<sub>3</sub>)Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]) (**12**), [Ti](C≡C–SiMe<sub>2</sub>–[( $\eta^2$ -C≡CSiMe<sub>3</sub>)Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>])<sub>2</sub> (**13**) as well as [Ti]{[( $\eta^2$ -C=C)Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]}–SiMe<sub>2</sub>–[( $\eta^2$ -C≡CSiMe<sub>3</sub>)Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**14**). On treatment of titanocenes **3a** or **5** with Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (**17**) or Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>) (**18**) the heterobimetallic complexes {[Ti](C≡C–C≡CC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}M(PPh<sub>3</sub>) (**19a**: M = Pd, **19b**: M = Pt) and {[Ti](C≡C–SiMe<sub>2</sub>–C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}Pd(PPh<sub>3</sub>) (**20**) are produced. In compounds **7**, **8**, **10**, **19** and **20** a low-valent Ni(CO) or M(PPh<sub>3</sub>) (M = Pd, Pt) moiety is complexed by the inner C≡C triple bonds of the C≡C–C≡CR or C≡C–SiMe<sub>2</sub>–C≡CSiMe<sub>3</sub> ligands.

The result of the X-ray structure analysis of {[Ti](C≡C–C≡CC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}Pd(PPh<sub>3</sub>) (**19a**) is reported. Compound **19a** crystallizes in the triclinic space group *P*1̄ with the cell parameters *a* = 12.356(7), *b* = 13.111(4), *c* = 14.52(2) Å,  $\alpha$  = 91.42(8),  $\beta$  = 112.21(8),  $\gamma$  = 95.72(4)°, *V* = 2161.9(3) Å<sup>3</sup> and *Z* = 2.

### Zusammenfassung

Die Umsetzung von [Ti]Cl<sub>2</sub> (**1**) {[Ti] = ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ti} mit zwei Äquivalenten LiC≡C–C≡CR (**2a**: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, **2b**: R = SiMe<sub>3</sub>) führt zu den Bis[( $\sigma$ )-1,3-butadien-1-yl]-Titanocen-Komplexen [Ti](C≡C–C≡CR)<sub>2</sub> (**3a**: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, **3b**: R = SiMe<sub>3</sub>); mit LiC≡C–SiMe<sub>2</sub>–C≡CSiMe<sub>3</sub> (**4**) wird der Bis[( $\sigma$ )-1,4-pentadien-1-yl]-Titanocen-Komplex [Ti](C≡C–SiMe<sub>2</sub>–C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**5**) erhalten. Die Verbindun-

\* Corresponding author.

<sup>1</sup> Herrn Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet.

gen **3** und **5** reagieren mit äquimolaren Mengen  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (**6**) zu den heterobimetallischen Nickel–Titan-Komplexen  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{Ni}(\text{CO})$  (**7a**:  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ , **7b**:  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ) bzw.  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ni}(\text{CO})$  (**8**), die in quantitativer Ausbeute anfallen. Bringt man die Verbindung **8** mit zwei Äquivalenten  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (**9**) zur Reaktion, so kann  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6])_2\}\text{Ni}(\text{CO})$  (**10**) isoliert werden. In dieser Verbindung sind die inneren  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen der 1,4-Pentadiin-1-yl-Reste an einen niedervalenten  $\text{Ni}(\text{CO})$ -Baustein  $\pi$ -gebunden, während die äußeren  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen jeweils an eine  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Einheit  $\eta^2$ -koordiniert sind. Die Umsetzung von **5** mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (**9**) führt, in Abhängigkeit der eingesetzten Mengen von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , zu folgender Produktpalette:  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Co}(\text{CO})^0$  (**11**),  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me}_2\text{Si}-[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6])$  (**12**),  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6])_2$  (**13**) bzw.  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6])_2$  (**14**). Mit  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (**17**) bzw.  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)$  (**18**) reagieren die Verbindungen **3a** bzw. **5** zu den heterobimetallischen Komplexen  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5)_2\}\text{M}(\text{PPh}_3)$  (**19a**:  $\text{M} = \text{Pd}$ , **19b**:  $\text{M} = \text{Pt}$ ) bzw.  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Pd}(\text{PPh}_3)$  (**20**). In den Komplexen **7**, **8**, **10**, **19** und **20** sind die titanständigen inneren  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen der  $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{SiMe}_3$ ) oder  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{C}$ -Liganden an ein niedervalentes  $\text{Ni}(\text{CO})$ - bzw.  $\text{M}(\text{PPh}_3)$ -Fragment ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ )  $\eta^2$ -koordiniert.

Das Resultat der Röntgenstrukturanalyse von  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5)_2\}\text{Pd}(\text{PPh}_3)$  (**19a**) wird beschrieben. **19a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Zellparameter  $a = 12.356(7)$ ,  $b = 13.111(4)$ ,  $c = 14.52(2)$  Å,  $\alpha = 91.42(8)$ ,  $\beta = 112.21(8)$ ,  $\gamma = 95.72(4)^\circ$ ,  $V = 2161.9(3)$  Å<sup>3</sup> und  $Z = 2$ . © 1997 Elsevier Science S.A.

**Keywords:** Bis[( $\sigma$ )-1,3-butadiyne-1-yl] titanocenes; Bis[( $\sigma$ )-1,4-pentadiyne-1-yl] titanocenes; Cobalt; Nickel; Palladium; Platinum

## 1. Einleitung

Über die Verwendung der metallorganischen Chelat-Liganden  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2$   $\{[\text{Ti}] = (\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$  [1,2],  $[\text{Ti}] = (\eta^5-\text{C}_5\text{H}_3\text{R}^1)\text{SiMeR}^2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_3\text{R}^3)\text{Ti}$  [3,4],  $[\text{Ti}] = [(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_3)_2(\text{SiMe}_2)_2\text{Ti}$  [5];  $\text{R}, \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 =$  einbindiger organischer Rest} zur Stabilisierung nieder-valenter ML-Fragmente  $\{\text{ML} = \text{Pt}[\text{PPh}_3]\}$  [6,7],  $\text{ML} = \text{Co}(\text{CO})$  [7–9],  $\text{ML} = \text{Ni}(\text{CO}), \text{Ni}(\text{PR}_3)$  [3,7,9–11]} sowie monomerer  $\text{MCl}_2$ - ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) [7,12] bzw.  $\text{MX}$ -Einheiten ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ;  $\text{X} =$  einbindiger organischer [7,13–15] oder anorganischer Rest [7,13,16–19]) wurde in jüngster Zeit berichtet. In diesen heterobimetallischen Verbindungen sind beide Alkynyl-Liganden des  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2$ -Fragmentes gemeinsam an einen ML-, MX- bzw.  $\text{MCl}_2$ -Baustein  $\eta^2$ -koordiniert.

Über die Darstellung und das Reaktionsverhalten 1,3- bzw. 1,4-diinylsubstituierter Titanocen-Verbindungen liegen bisher keine detaillierten Untersuchungen vor. Dies veranlaßte uns, die Synthese solcher Titanocene anzugehen und deren Reaktionsverhalten gegenüber Übergangsmetallkomplexen zum gezielten Aufbau mehrkerniger Heterometall-Verbindungen zu untersuchen.

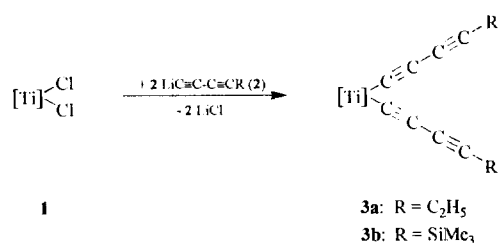
Wir berichten hier über die Darstellung der ersten  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR})_2$ - ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{SiMe}_3$ ) und  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ -Komplexe sowie über deren Reaktionsverhalten gegenüber unterschiedlichen metallorganischen Reagenzien.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

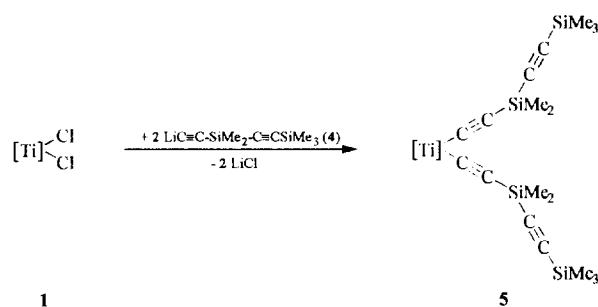
### 2.1. Synthese

Die Darstellung der Bis[( $\sigma$ )-1,3-butadiin-1-yl]-Titanocene  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR})_2$   $\{[\text{Ti}] = (\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$ ; **3a**:  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ , **3b**:  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ } gelingt

durch Umsetzung von  $[\text{Ti}]\text{Cl}_2$  (**1**) [20] mit zwei Äquivalenten  $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}$  (**2a**:  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ , **2b**:  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ) in Diethylether bei 25 °C. Die Ausbeute beträgt 56% für **3a** und 87% für **3b** [17].



Mit  $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**4**) erhält man unter analogen Reaktionsbedingungen  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$  (**5**) in 86% Ausbeute.



Die Moleküle **3a**, **3b** und **5** sind die einzigen Produkte, die mit Diethylether/n-Pentan-Mischungen durch Chromatographie an Kieselgel eluiert werden können. Während **5** als orangefarbenes, zähflüssiges Öl anfällt,

können **3a** und **3b** aus den intensiv rot gefärbten Lösungen bei  $-30^{\circ}\text{C}$  kristallisiert werden. Unter Inertgas sind die Komplexe **3** und **5** beständig; an Luft zersetzen sie sich allmählich zu nicht näher identifizierten Produkten.

Die Elementaranalyse und die spektroskopischen Daten belegen die Zusammensetzung der Titanocene **3** und **5** eindeutig.

Das Auftreten von zwei  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsbanden bei  $2189$  und  $2023\text{ cm}^{-1}$  (**3a**),  $2001$  und  $1994\text{ cm}^{-1}$  (**3b**) bzw.  $2070$  und  $2019\text{ cm}^{-1}$  (**5**) belegt, daß zwei unterschiedlich substituierte  $\text{C}_2$ -Bausteine,  $\text{TiC}\equiv\text{C}$  und  $\text{C}\equiv\text{CR}$ , vorhanden sind, wobei die titanständigen inneren  $\text{C}_2$ -Einheiten stets bei niedrigeren Wellenzahlen gefunden werden als die äußeren  $\text{RC}\equiv\text{C}$ -Gruppen.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die den organischen Resten entsprechenden Signale mit den erwarteten Intensitäten. Die Resonanzsignale der Alkynyl-Kohlenstoff-Atome erscheinen im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im Bereich von  $65$  bis  $172\text{ ppm}$ , d.h. in einem Bereich, der aussagekräftig für alkinylsubstituierte Übergangsmetall-Komplex-Verbindungen ist [21]. Die Signale der titanständigen  $\text{C}_\alpha$ -Kohlenstoff-Atome treten bei  $141.3$  (**3a**),  $143.0$  (**3b**) bzw.  $171.9\text{ ppm}$  (**5**) in Resonanz und entsprechen damit den Werten, die für Verbindungen der Art  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2$  typisch sind [3–19]. Charakteristisch ist, daß die Resonanzsignale der Kohlenstoffatome der  $\text{RC}\equiv\text{C}$ -Einheiten im Vergleich zu denen der titanständigen  $\text{C}_2$ -Bausteine stets hochfeldverschoben sind und, daß die Kohlenstoff-Atome der 1,4-Pentadiin-1-yl-Liganden bei tieferem Feld in Resonanz treten, als die der entsprechenden 1,3-Butadiin-1-yl-Reste.

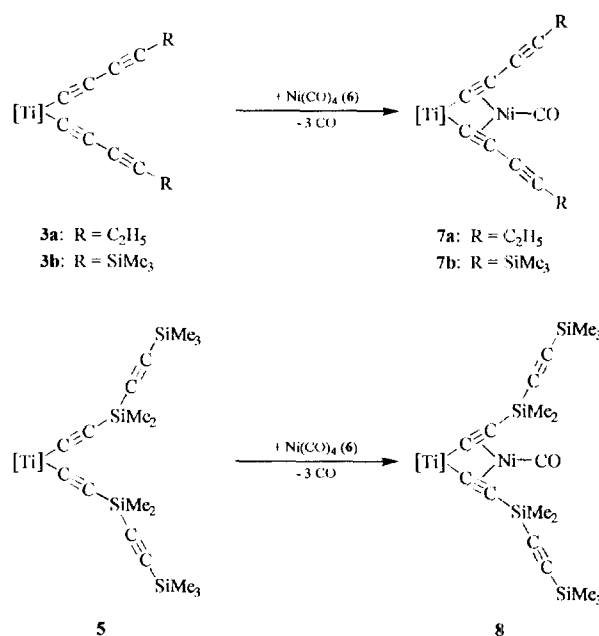
In den EI- und FD-Massenspektren der Verbindungen **3** und **5** findet man jeweils den Molekülionenpeak  $\text{M}^+$ . Weitere charakteristische Fragmentationen sind  $\text{M}^+ - \text{R}$  sowie  $\text{M}^+ - 2\text{R}$  ( $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ , Verbindung **3a**;  $\text{R} = \text{C}_4\text{SiMe}_3$ , Verbindung **3b**;  $\text{R} = \text{C}_4\text{Si}_2\text{Me}_5$ , Verbindung **5**), wobei  $\text{M}^+ - 2\text{R}$  jeweils den Peak mit der höchsten Intensität darstellt.

## 2.2. Reaktionsverhalten

### 2.2.1. Umsetzung von **3** und **5** mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (**6**)

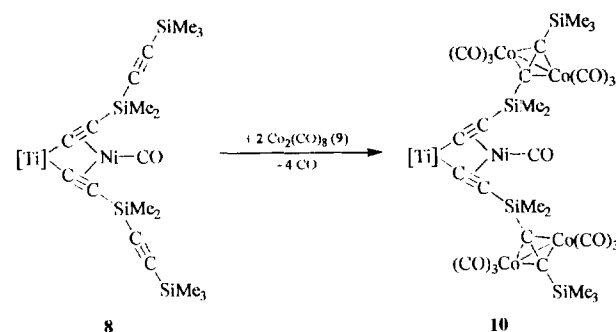
Die Verbindungen **3a**, **3b** und **5** reagieren mit äquimolaren Mengen  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (**6**) in Toluol/n-Pentanolösungen (1:1) bei  $25^{\circ}\text{C}$  unter heftiger  $\text{CO}$ -Entwicklung und unter Farbwechsel von braun nach oliv-grün zu den heterobimetallischen Titan-Nickel-Komplexen  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{Ni}(\text{CO})$  (**7a**:  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ , **7b**:  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ) bzw.  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ni}(\text{CO})$  (**8**), die nach Filtration durch Kieselgel mit n-Pentan

und nachfolgender Kristallisation aus Toluol/n-Pentan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  in Form grüner Nadeln anfallen.



Die Komplexe **7** und **8** sind im Vergleich zu den Ausgangsmolekülen **3** und **5** in n-Pentan löslich und schmelzen bei  $162^{\circ}\text{C}$  (**7a**) bzw.  $195^{\circ}\text{C}$  (**7b**) unter Zersetzung; Verbindung **8** ist bei  $25^{\circ}\text{C}$  zähflüssig.

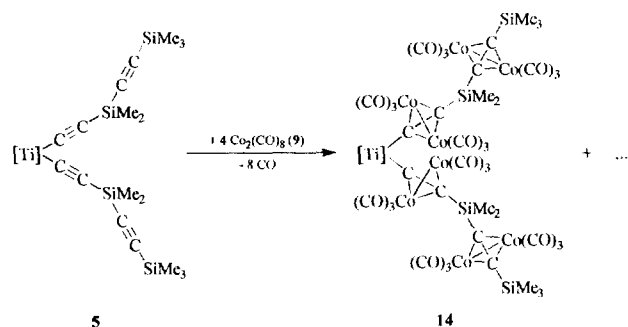
Die bimetallicen Komplexe **7** und **8** weisen noch freie, nicht koordinativ gebundene  $\text{RC}\equiv\text{C}$ -Einheiten auf. Durch Umsetzung mit Übergangsmetallcarbonyl-Verbindungen sollten mehrkernige Komplexe zugänglich sein. Exemplarisch wurde **8** mit zwei Äquivalenten  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (**9**) in einer n-Pentan/Toluollösung (1:1) bei  $25^{\circ}\text{C}$  zur Reaktion gebracht. Neben dem vierkernigen Cluster  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  wird die Bildung von  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)-\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2)\}\text{Ni}(\text{CO})$  (**10**) beobachtet, dessen Separation aus dem Reaktionsgemisch durch Chromatographie an Kieselgel und anschließender Kristallisation aus Toluol/n-Pentan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gelingt; die Ausbeute beträgt 83%.



### 2.2.2. Umsetzung von **5** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**9**)

Behandelt man eine n-Pentan/Toluol-Lösung (1:1) von  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$  (**5**) mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (**9**) im Molverhältnis 1:1 bzw. 1:2 bei 25 °C, so erhält man unter CO-Entwicklung und Farbwechsel von orange nach braun ein Produktgemisch, welches aus dem paramagnetischen Komplex  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{Co}(\text{CO})\}^\circ$  (**11**) sowie den diamagnetischen Verbindungen  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)-\{\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6]\}$  (**12**) und  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6])_2$  (**13**) besteht. Zwar konnten diese Komplexe spektroskopisch nachgewiesen werden, eine Auftrennung des erhaltenen Produktgemisches in reine Komponenten durch Chromatographie an Kieselgel bzw. Kristallisation gelang bislang nicht.

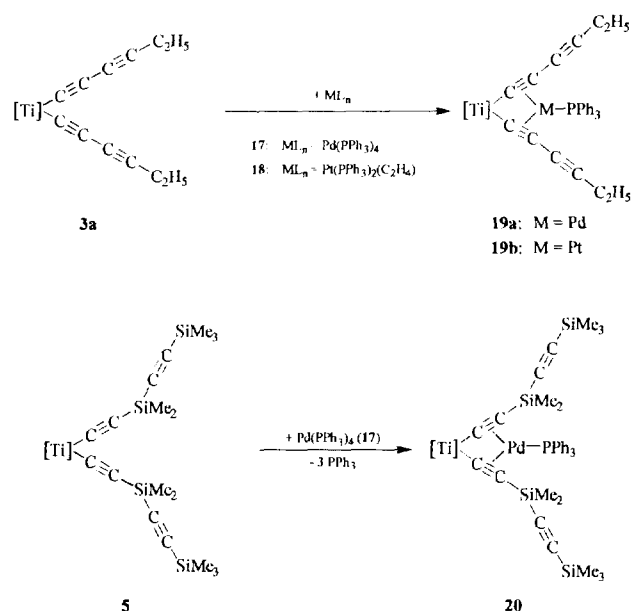
Bei der Umsetzung von **5** mit vier Äquivalenten  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (**9**) erhält man neben  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6])\{[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{C})\text{Co}_2(\text{CO})_6]-\text{SiMe}_2-[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6]\}$  (**15**) und  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  (**16**) als Hauptprodukt  $[\text{Ti}]\{[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{C})\text{Co}_2(\text{CO})_6]-\text{SiMe}_2-[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6]\}_2$  (**14**). **14** wird als viskoses, braunes Öl in 78% Ausbeute gebildet.



### 2.2.3. Umsetzung von **3** und **5** mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (**17**) und $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)$ (**18**)

Ein ähnliches Reaktionsverhalten wie die Reaktionsspaare **3** und **6** bzw. **5** und **6** (Abschnitt 2.2.1) zeigen die Verbindungen **3a** und **5** gegenüber  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (**17**) (Darstellung von **19a** und **20**) bzw.  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  (**18**) (Darstellung von **19b**). Die Umsetzung von **3a** und **5** mit gleichen Teilen  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (**17**) ergibt in Toluol bei 25 °C unter Eliminierung von  $\text{PPh}_3$  die heterobimetallischen Titan-Palladium-Komplexe  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-$

$\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5)_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)$  (**19a**) bzw.  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)$  (**20**) in sehr guter Ausbeute.



Eine zu **19a** isostrukturelle Verbindung wird durch die Reaktion von  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5)_2$  (**3a**) mit äquimolaren Mengen  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  (**18**) in Tetrahydrofuran bei 25 °C erhalten; der Komplex **19b** fällt in 82% Ausbeute an.

Das während der Reaktion von **3** und **5** mit **17** bzw. **18** gebildete  $\text{PPh}_3$  kann von den erhaltenen Produkten **19a**, **19b** bzw. **20** durch Kristallisation aus n-Pentan/Diethylether-Lösungen bei 25 °C abgetrennt werden. Die Verbindungen **19a**, **19b** bzw. **20** bleiben in Lösung. Filtration der erhaltenen Lösungen durch Kieselgel und nachfolgende Kristallisation aus n-Pentan bei -30 °C ergibt die Komplexe **19** bzw. **20** in Form roter Kristalle, die unter Luftzutritt auch nach mehreren Tagen noch keine merklichen Zersetzungserscheinungen aufweisen.

### 2.3. Struktur und Bindungsverhältnisse der Verbindungen **7**, **8**, **10–15**, **19** und **20**

Zur raschen Identifizierung der Verbindungen **7**, **8**, **10–15**, **19** und **20** erweisen sich deren IR-Spektren als wertvoll: Durch die  $\eta^2$ -Koordination der inneren titanständigen  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen an ein niedervalentes  $\text{Ni}(\text{CO})$ - (**7a**, **7b** und **8**),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)$ - (**19a** und **20**) bzw.  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)$ -Fragment (**19b**) ist die  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Bande der  $\text{TiC}\equiv\text{C}$ -Einheit von 2023  $\text{cm}^{-1}$  in **3a** bzw. 2019  $\text{cm}^{-1}$  in **5** nach 1875  $\text{cm}^{-1}$  in **7a**, 1859  $\text{cm}^{-1}$  in **7b**, 1834  $\text{cm}^{-1}$  in **8**, 1833  $\text{cm}^{-1}$  in **19a** bzw. 1814  $\text{cm}^{-1}$  in **20** langwellig verschoben und belegt eine Bindungsschwächung der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen beim Wechsel von **3a** bzw.

**5** nach **7**, **8**, **19** bzw. **20**. Entsprechende Beobachtungen wurden an heterobimetallischen Komplexen der allgemeinen Art  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{ML}$  ( $[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$ ; R = einbindiger organischer Rest; ML = niedervalente Übergangsmetallkomplexe-Fragmente) gemacht [3–19]. Dies entspricht allgemein der Beobachtung, die beim Wechsel von freien Alkinen nach  $\eta^2$ -koordinierten Alkinen gemacht wird [21,22]. Eine vergleichende Diskussion der Lage der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsbanden in den Komplexen  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{ML}$  [**7a**: ML = Ni(CO), **19a**: ML = Pd(PPh<sub>3</sub>), **19b**: ML = Pt(PPh<sub>3</sub>)] bzw.  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{ML}$  [**8**: ML = Ni(CO), **20**: ML = Pd(PPh<sub>3</sub>)] läßt erkennen, daß die  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Banden der Pd(PPh<sub>3</sub>)-enthaltenden Verbindungen im Gegensatz zu den entsprechenden Komplexen, die ein Ni(CO)-Fragment aufweisen, stets bathochrom verschoben sind. Dies belegt, daß die Pd(PPh<sub>3</sub>)-Bausteine stärker an die beiden inneren  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen der 1,3- bzw. 1,4-Diänyl-Liganden binden als die entsprechenden Ni(CO)-Einheiten. Die  $\nu_{\text{CO}}$ -Schwingung des Ni(CO)-Fragments wird bei  $2027\text{ cm}^{-1}$  in **7a**,  $2035\text{ cm}^{-1}$  in **7b** bzw.  $2007\text{ cm}^{-1}$  in **8** als sehr starke Absorption beobachtet, in einem Bereich, der typisch für diese Verbindungsklasse ist [3,7,9,11]. Die IR-Spektren der Verbindungen **12–15** zeigen im CO-Streckschwingungsbereich das für  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Gruppen typische Muster mit insgesamt drei starken  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden zwischen  $2000$  bis  $2100\text{ cm}^{-1}$  [22]. Die  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Schwingung ist durch die  $\eta^2$ -Koordination der  $\text{C}_2$ -Einheiten an ein  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragment nach ca.  $1550\text{ cm}^{-1}$  langwellig verschoben und belegt eine Bindungsschwächung der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheiten im  $\text{TiC}\equiv\text{C}$  (**11**, **14** bzw. **15**) bzw.  $\text{RC}\equiv\text{C}$ -Rest (**12–15**). Dies steht in Einklang mit den Beobachtungen, die für Dicobalt-Kohlenstoff-Tetraeder Moleküle der allgemeinen Art  $(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})\text{Co}_2(\text{CO})_6$  [22] bzw.  $(\eta^2\text{-ML}_n\text{C}\equiv\text{CR})\text{Co}_2(\text{CO})_6$  [23] gemacht wurden. Die  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Schwingung der in den Verbindungen **7**, **8**, **19** und **20** vorhandenen freien  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen der 1,3- bzw. 1,4-Diänyl-Liganden werden im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **3** und **5** in ihrer Lage nicht merklich beeinflusst.

Analoge Beobachtungen werden in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren für die chemische Verschiebung der sp-hybridisierten Kohlenstoff-Atome gemacht. Während die Resonanzsignale der Alkynyl-Kohlenstoff-Atome der  $\text{RC}\equiv\text{C}$ -Gruppen in ihrer Lage nicht wesentlich verändert werden, beobachtet man für die  $\text{C}_\alpha$ -Atome der  $\text{TiC}\equiv\text{C}$ -Einheiten eine signifikante Tieffeldverschiebung (**3a**:  $141.3\text{ ppm}$ , **3b**:  $143.1\text{ ppm}$ , **7**, **19**, **20**:  $178\text{--}210\text{ ppm}$ ; **5**:  $171.9\text{ ppm}$ , **8**:  $201.2\text{ ppm}$ ); die  $\text{C}_\beta$ -Atome erfahren dagegen eine geringfügige Hochfeldverschiebung. Dieses Verhalten ist typisch für heterobimetallische Komplexe der allgemeinen Art  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{ML}$  [3–19].

Der PPh<sub>3</sub>-Baustein in den Verbindungen **19** und **20**

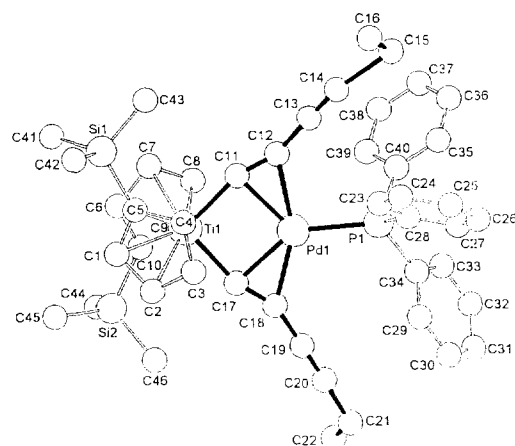


Abb. 1. Molekülstruktur von **19a** im Kristall. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] (Zahlen in Klammern: Standardabweichung der letzten angegebenen Dezimalstelle): Ti1–C11 2.057(6), Ti1–C17 2.052(8), Pd1–P1 2.276(4), Pd1–C11 2.165(8), Pd1–C12 2.231(9), Pd1–C17 2.136(6), Pd1–C18 2.201(7), C11–C12 1.238(9), C12–C13 1.38(1), C13–C14 1.15(1), C17–C18 1.24(1), C18–C19 1.40(1), C19–C20 1.17(1); Ti–Pd1–P1 173.7(1), Ti1–C11–C12 163.2(7), Ti1–C17–C18 163.4(5), C11–Ti1–C17 95.6(3), C11–Pd1–C17 90.1(3), C11–Pd1–C18 123.3(2), C12–Pd1–C17 122.7(3), C12–Pd1–C18 155.9(3), C11–C12–C13 159(1), C12–C13–C14 176(1), C13–C14–C15 164(1), C17–C18–C19 153.9(6), C18–C19–C20 179.1(6), C19–C20–C21 177.2(7), D1–Ti–D2 140.2 (D1, D2 = Mittelpunkte der Cyclopentadienyl-Liganden).

ergibt sich im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch ein Resonanzsignal bei ca.  $37.0\text{ ppm}$  zu erkennen und ist im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (**17**) bzw. Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>C≡CH<sub>2</sub>) (**18**) geringfügig, im Vergleich zu PPh<sub>3</sub> stark tieffeldverschoben. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie bietet sich dementsprechend als die Methode der Wahl zur Reaktionskontrolle der Darstellung dieser Verbindungen an.

Einen Hinweis, daß die Verbindungen **7**, **8**, **10**, **14**, **19** und **20** einen monomeren Bau aufweisen, liefern deren FD- bzw. EI-Massenspektren mit dem Molekülionenpeak  $\text{M}^+$ . Die an einzelnen Vertretern vorgenommenen kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen belegen den monomeren Charakter dieser Verbindungen in Lösung.

Der Bau der Verbindungen **3**, **5**, **7**, **8**, **10**, **19** und **20** wurde am Beispiel von  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5)_2\}\text{Pd}(\text{PPh}_3)$  (**19a**) durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abb. 1, Tabelle 1). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59392, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Verbindung **19a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In **19a** sind beide inneren titanständigen  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen des  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ -Liganden an einen niedervalenten Pd(PPh<sub>3</sub>)-Baustein  $\eta^2$ -koordiniert; das Palladium-Atom Pd1 weist eine trig-

Tabelle 1  
Atomkoordinaten ( $\times 10^{-4}$ ) von **19a**

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Pd(1)	1488(1)	2466(1)	4188(1)	45(1)
C(11)	2272(5)	1871(5)	3212(5)	45(3)
C(12)	2966(6)	1708(5)	4054(5)	54(3)
C(13)	3965(8)	1424(6)	4787(6)	80(4)
C(14)	4803(10)	1243(8)	5419(8)	136(6)
C(15)	5834(16)	866(14)	6574(14)	239(17)
C(16)	6522(14)	1153(11)	6258(12)	221(13)
C(17)	124(5)	2969(4)	2932(4)	46(3)
C(18)	-159(6)	3180(4)	3643(5)	48(3)
C(19)	-915(6)	3511(5)	4070(5)	54(3)
C(20)	-1560(7)	3780(5)	4418(6)	73(4)
C(21)	-2412(8)	4088(8)	4811(7)	112(6)
C(22)	-3552(9)	3639(9)	4342(8)	176(9)
Ti(1)	907(1)	2371(1)	2055(1)	45(1)
C(1)	1087(6)	3432(5)	801(5)	59(3)
C(2)	830(7)	4047(5)	1460(6)	69(4)
C(3)	1773(7)	4128(5)	2360(6)	67(4)
C(4)	2603(6)	3550(5)	2267(5)	57(3)
C(5)	2197(6)	3086(5)	1290(5)	50(3)
C(6)	-101(6)	1263(5)	617(5)	62(3)
C(7)	632(7)	694(5)	1304(6)	69(4)
C(8)	252(7)	591(5)	2077(6)	73(4)
C(9)	-710(6)	1102(5)	1867(5)	61(4)
C(10)	-968(6)	1570(5)	939(5)	57(3)
P(1)	2045(2)	2382(1)	5866(1)	47(1)
C(23)	4179(6)	3532(5)	6193(5)	58(3)
C(24)	5236(7)	4103(6)	6744(7)	82(5)
C(25)	5538(7)	4342(5)	7734(6)	77(4)
C(26)	4757(8)	4001(6)	8150(6)	89(5)
C(27)	3708(6)	3421(5)	7615(5)	70(4)
C(28)	3411(6)	3171(5)	6619(5)	51(3)
C(29)	904(6)	3738(5)	6539(5)	69(4)
C(30)	210(7)	4046(6)	7006(6)	79(4)
C(31)	-351(7)	3342(6)	7391(5)	77(4)
C(32)	-218(7)	2340(6)	7321(6)	79(4)
C(33)	493(6)	2019(5)	6856(5)	60(3)
C(34)	1074(5)	2718(5)	6476(4)	46(3)
C(35)	3116(7)	845(6)	7110(6)	72(4)
C(36)	3273(7)	-162(7)	7311(6)	85(4)
C(37)	2621(8)	-937(6)	6648(7)	77(5)
C(38)	1813(7)	-730(6)	5782(6)	75(4)
C(39)	1645(6)	280(5)	5557(5)	63(3)
C(40)	2313(6)	1090(5)	6224(5)	50(3)
Si(1)	3085(2)	2401(2)	752(2)	69(1)
C(41)	2201(6)	1541(6)	-342(5)	99(5)
C(42)	3923(8)	3384(7)	352(7)	134(6)
C(43)	4096(7)	1703(7)	1699(6)	133(6)
Si(2)	-2272(2)	2226(2)	247(2)	84(1)
C(44)	-3568(7)	1243(7)	-229(6)	135(6)
C(45)	-2071(7)	2837(8)	-800(6)	149(6)
C(46)	-2540(7)	3180(7)	1050(6)	136(6)

$U_{eq}$  ( $10^{-3} \text{ \AA}^2$ ) ist definiert als  $1/3$  der Spur des orthogonalen Tensors  $U_{ij}$ .

onal-planare Umgebung mit seinen Nachbar-Atomen Ti1, C11, C12, C17, C18 und P1 auf (mittlere Abweichung aus der durch diese Atome gelegten besten Ebene  $0.2 \text{ \AA}$ ). Der Pd1–P1-Abstand beträgt  $2.276(4) \text{ \AA}$  und liegt damit in dem Bereich, der typisch für diese Gruppierung ist [24]. Der interne Vergleich der Kohlenstoff–Kohlenstoff-Abstände C11–C12, C13–

C14, C17–C18 und C19–C20 zeigt, daß die  $\eta^2$ -koordinierten C≡C-Bindungen im Vergleich mit den freien C≡C-Abständen verlängert sind [C11–C12  $1.238(9)$ ; C17–C18  $1.24(1)$ ; C13–C14  $1.15(1)$ ; C19–C20  $1.17(1) \text{ \AA}$ ] (Abb. 1). Dies stimmt mit der langwelligen Verschiebung der Streckschwingungsfrequenzen der C≡C-Einheiten, als Ergebnis aus der IR-Spektroskopie, überein und entspricht der Beobachtung, die beim Wechsel von freien nach  $\eta^2$ -koordinierenden Alkinen gemacht wird [22,23]. Durch die  $\eta^2$ -Koordination der inneren Ti–C≡C-Dreifachbindungen an ein Pd(PPh<sub>3</sub>)-Fragment erfolgt eine Deformation der Ti–C≡C-Einheiten [Ti1–C11–C12  $163.2(7)$ ; Ti1–C17–C18  $163.4(5)$ ; C11–C12–C13  $159(1)$ ; C17–C18–C19  $153.9(6)^\circ$ ]. Aufgrund des ‘Pinzetteneffektes’ des Bis[( $\sigma$ )-1,3-butadiin-1-yl]-Titanocen-Fragments erfolgt aus geometrischen Gründen eine *trans*-Abwinkelung des Ti–C≡C–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Segments, was für Komplexe des Typs  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{ML}$  bezeichnend ist [3–19]. Die Abstände des Palladium-Atoms zu den C<sub>α</sub>- und C<sub>β</sub>-Atomen betragen Pd1–C11  $2.165(8)$ , Pd1–C17  $2.136(6)$  bzw. Pd1–C12  $2.231(9)$  und Pd1–C18  $2.201(7) \text{ \AA}$  und belegen, im Vergleich zu den heterobimetallischen Komplexen  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{ML}$  [3–19], daß auch in Verbindung **19a** der Pd(PPh<sub>3</sub>)-Baustein näher an den C<sub>α</sub>-Atomen [Pd–C11  $2.165(8)$ , Pd–C17  $2.136(6) \text{ \AA}$ ] der TiC≡C-Einheiten sitzt als an den entsprechenden C<sub>β</sub>-Atomen [Pd–C12  $2.231(9)$ , Pd–C18  $2.201(7) \text{ \AA}$ ].

Es konnte gezeigt werden, daß die 1,3-Butadiin-1-yl- und 1,4-Pentadiin-1-yl-funktionalisierten Titanocene  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR})_2$  (**3a**: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; **3b**: R = SiMe<sub>3</sub>) sowie  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$  (**5**)  $\{[\text{Ti}] = (\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}\}$  zur Stabilisierung niedervalenter ML-Bausteine [ML = Ni(CO), Pd(PPh<sub>3</sub>), Pt(PPh<sub>3</sub>)] geeignet sind. Die Verbindungen **3** und **5** zeigen bezüglich ihrer Verwendung als metallorganische  $\pi$ -Pinzetten ein ähnliches Koordinationsverhalten wie Bis(alkinyl)-Titanocene. Die titanständigen Kohlenstoff–Kohlenstoff-Dreifachbindungen koordinieren zuerst an den entsprechenden ML-Baustein. Sind die inneren C≡C-Dreifachbindungen mit niedervalenten Übergangsmetall-Komplexfragmenten belegt, dann erst erfolgt die Koordination der terminalen C≡C-Dreifachbindungen der RC≡C-Gruppierungen, wie am Beispiel von  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6])_2\}\text{Ni}(\text{CO})$  (**10**) gezeigt werden konnte.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N<sub>2</sub>) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln (Tetrahydrofuran, Diethylether und Toluol: Natrium; n-Pentan: CaH<sub>2</sub>) durchgeführt. Zur Chromatographie wurde Kieselgur (Fa. Baker Chemicals) bzw. Kieselgel

(Fa. Merck) verwendet. IR (KBr): Perkin–Elmer, Modell 893G.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker AC 200;  $^1\text{H}$ -NMR: 200.13 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 7.27$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 50.323 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 77.0$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 81.015 MHz, in Toluol mit Standard extern  $\text{P}(\text{OMe})_3$  ( $\delta = 139.0$  ppm, rel. 85 %ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). EI-, FD-MS: Finnigan (Varian) MAT, Modell 8400. C,H-Elementaranalysen: C,H,N-Analysator der Fa. Carlo Erba. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktblock der Fa. Gallenkamp Typ MFB 595 010 M bestimmt.

### 3.1. Darstellung von $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5)_2$ (**3a**) [17]

In 100 ml Diethylether werden 2.6 g (6.6 mmol)  $[\text{Ti}]\text{Cl}_2$  (**1**) ( $[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$ ) [20] gelöst und tropfenweise mit zwei Äquivalenten  $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$  [25] bei  $-80^\circ\text{C}$  versetzt. Die zunächst rote Lösung färbt sich tiefbraun. Nach Entfernen des Kühlbades wird 2 h bei  $25^\circ\text{C}$  gerührt und danach die Reaktionslösung durch 5 cm Kieselgur filtriert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum wird der verbleibende Rückstand in 20 ml n-Pentan aufgenommen und bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert. Verbindung **3a** wird in Form roter Nadeln in 900 mg (1.9 mmol, 29% bezogen auf eingesetztes **1**) Ausbeute erhalten.

Gef.: C, 70.12; H, 7.53.  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Si}_2\text{Ti}$  (476.67) ber.: C, 70.50; H, 7.62%. Schmp.:  $108^\circ\text{C}$ . IR [ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ , KBr]: 2189 (m), 2023(s)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.28 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.16 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.37 (q,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.32 (t,  $J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.65 (t,  $J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -0.7 ( $\text{SiMe}_3$ ), 13.7 ( $\text{CH}_3$ ), 14.0 ( $\text{CH}_2$ ), 65.8 ( $\text{C}\equiv\text{CEt}$ ), 92.5 ( $\text{C}\equiv\text{CEt}$ ), 114.7 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 118.3 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ), 121.7 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 126.4 ( $^1\text{C}/\text{C}_5\text{H}_4$ ), 141.3 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ). FAB-MS [ $m/z$  (rel. Int.)]:  $\text{M}^+$  476 (5),  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{C}_2\text{H}_5$  399 (15),  $\text{M}^+ - 2\text{C}_4\text{C}_2\text{H}_5$  322 (100).

### 3.2. Darstellung von $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**3b**)

Zu 4.8 g (12.2 mmol)  $[\text{Ti}]\text{Cl}_2$  (**1**) [20] in 150 ml Diethylether werden bei  $0^\circ\text{C}$  zwei Äquivalente  $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  [25] hinzugefügt, wobei ein Farbwechsel von orange nach rot zu beobachten ist. Man läßt 1 h bei  $25^\circ\text{C}$  rühren und filtriert die dunkelbraune Reaktionslösung durch Kieselgur. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in 10 ml n-Pentan aufgenommen und bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert. Von dem gebildeten Niederschlag wird abfiltriert. Erneute Kristallisation aus 10 ml Tetrahydrofuran/Diethylether (1:10) bei  $-30^\circ\text{C}$  ergibt rotes **3b**. Ausbeute: 2.8 g (4.96 mmol, 40.6% bez. auf eingesetztes **1**).

Gef.: C, 63.69; H, 8.10.  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{Si}_4\text{Ti}$  (564.90) ber.: C, 63.79; H, 7.85%. Schmp.:  $139^\circ\text{C}$ . IR [ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ , KBr]: 2001 (s), 1994 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.15 (s, 18 H,  $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ), 0.27 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 6.36 (t, 4H,  $J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.67 (t, 4H,  $J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -0.2 ( $\text{SiMe}_3$ ), 88.6 ( $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ), 96.3 ( $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ), 115.4 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 118.2 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ), 121.7 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 126.9 ( $^1\text{C}/\text{C}_5\text{H}_4$ ), 143.1 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ). EI-MS [ $m/z$  (rel. Int.)]:  $\text{M}^+$  564 (2),  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$  549 (10),  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{SiMe}_3$  443 (72),  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{SiMe}_3 - \text{SiMe}_3$  370 (38),  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}^+$  322 (100),  $\text{SiMe}_3^+$  73 (20).

### 3.3. Darstellung von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR})_2\text{Ni}(\text{CO})\}$ (**7a**: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ; **7b**: $\text{R} = \text{SiMe}_3$ )

0.73 mmol  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR})_2$  (**3a**:  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ , 350 mg; **3b**:  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ , 410 mg) werden in 50 ml Toluol gelöst und mit äquimolaren Mengen  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (**6**) bei  $25^\circ\text{C}$  in einer Portion versetzt. Es wird CO-Entwicklung und ein Farbwechsel von rot nach oliv-grün beobachtet. Nach 1 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt, der jeweilige Rückstand in 20 ml n-Pentan aufgenommen und durch Kieselgel filtriert. Kristallisation aus 10 ml n-Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  ergibt **7a** bzw. **7b** als oliv-grünen Feststoff.

**7a**: Ausbeute: 350 mg (0.62 mmol, 85% bez. auf eingesetztes **3a**). Gef.: C, 61.60; H, 6.62.  $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{NiOSi}_2\text{Ti}$  (563.39) ber.: C, 61.83; H, 6.44%. Schmp.:  $162^\circ\text{C}$  (Zers.). IR [KBr]:  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2197$  (w), 1875 (m) ( $\eta^2$ -koordinierende  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheit)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CO}) = 2027$  (vs)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.26 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.25 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.42 (q,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 5.12 (t, 4H,  $J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.72 (t, 4H,  $J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.3 ( $\text{SiMe}_3$ ), 13.7 ( $\text{CH}_3$ ), 13.9 ( $\text{CH}_2$ ), 69.5 ( $\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$ ), 91.3 ( $\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$ ), 102.8 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ), 107.4 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 111.0 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 114.5 ( $^1\text{C}/\text{C}_5\text{H}_4$ ), 178.0 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ), 197.5 (CO). EI-MS [ $m/z$  (rel. Int.)]:  $\text{M}^+$  562 (10),  $\text{M}^+ - \text{CO}$  534 (85),  $\text{M}^+ - \text{NiCO}-\text{C}_2\text{H}_5$  442 (45),  $\text{M}^+ - \text{NiCO}-\text{C}_4\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5$  374 (60),  $\text{M}^+ - \text{NiCO}-2\text{C}_4\text{C}_2\text{H}_5$  322 (30),  $\text{SiMe}_3^+$  73 (100).

**7b**: Ausbeute: 330 mg (0.51 mmol, 69% bez. auf eingesetztes **3b**). Gef.: C, 57.43; H, 6.67.  $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{NiOSi}_4\text{Ti}$  (651.65) ber.: C, 57.14; H, 6.81%. Schmp.:  $195^\circ\text{C}$  (Zers.). IR [ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ , KBr]: 1859 (m)  $\text{cm}^{-1}$  ( $\eta^2$ -koordinierende  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheit); die  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung des  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Fragmentes konnte durch Überlagerung mit der CO-Streckschwingungsbande nicht eindeutig zugeordnet werden;  $\nu(\text{CO}) = 2035$  (vs)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.19 (s, 18 H,  $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ), 0.24 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 5.13 (t, 4H,  $J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.70 (t, 4 H,  $J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -0.2 ( $\text{SiMe}_3$ ), 0.2 ( $\text{SiMe}_3$ ), 93.6 ( $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ), 95.2 ( $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ), 102.4 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ), 107.5 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 111.1 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 115.0

( $^1\text{C}/\text{C}_5\text{H}_4$ ), 181.2 (TiC $\equiv$ C), 197.0 (CO). FD-MS ( $m/z$ ):  $\text{M}^+$  650.

### 3.4. Darstellung von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CO})\}$ (**8**)

Es werden 400 mg (0.59 mmol)  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$  (**5**) in 80 ml n-Pentan/Toluol (1:1) gelöst und in einer Portion mit 100 mg (0.59 mmol)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bei 25 °C versetzt. Die Reaktionslösung beginnt sich nach 5 min oliv-grün zu färben. Es wird 1 h bei 25 °C gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Verbindung **8** fällt als oliv-grünes Öl an. Ausbeute: 380 mg (0.5 mmol; 84% bez. auf eingesetztes **5**).

Gef.: C, 54.78; H, 7.42.  $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{NiOSi}_6\text{Ti}$  (767.94) ber.: C, 54.74; H, 7.35%. IR [KBr]: 2007 (vs) [ $\nu(\text{CO})$ ]  $\text{cm}^{-1}$ ; 2057 (w) [ $\nu(\text{SiC}\equiv\text{CSi})$ ]; 1834 (s) [ $\nu(\text{TiC}\equiv\text{CSi})$ ]  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.20 (s, 18 H, C $\equiv$ CSiMe $_3$ ), 0.35 (s, 18 H, SiMe $_3$ ), 0.65 (s, 12 H, SiMe $_2$ ), 4.9 (br s, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.6 (br s, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  -1.1 (SiMe $_3$ ), -0.1 (SiMe $_3$ ), 0.4 (SiMe $_2$ ), 107.2 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 110.6 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 111.3–112.5 (C $\equiv$ C), 113.8 ( $^1\text{C}/\text{C}_5\text{H}_4$ ), 129.7 (TiC $\equiv$ C), 201.2 (TiC $\equiv$ C), 209.5 (CO). FD-MS ( $m/z$ ):  $\text{M}^+$  767.

### 3.5. Darstellung von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6])_2\text{Ni}(\text{CO})\}$ (**10**)

Zu 230 mg (0.3 mmol) **8** in 50 ml n-Pentan/Toluol (1:1) werden bei 25 °C zügig 205 mg (0.6 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , gelöst in 50 ml Toluol, getropft. Unter CO-Entwicklung färbt sich die anfangs oliv-grüne Reaktionslösung langsam braun. Nach 1 h wird durch Kieselgur filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Verbindung **10** fällt als braunes viskoses Öl an. Ausbeute: 330 mg (0.25 mmol, 83% bez. auf eingesetztes **9**).

Gef.: C, 43.14; H, 4.58.  $\text{C}_{47}\text{H}_{56}\text{Co}_4\text{NiO}_{13}\text{Si}_6\text{Ti}$  (767.94) ber.: C, 42.65; H, 4.18%. IR (KBr): 2083 (s), 2045 (vs), 2020 (vs) [ $\nu(\text{CO})$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ ]  $\text{cm}^{-1}$ ; 2003 (w) [ $\nu(\text{CO})$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})$ ]  $\text{cm}^{-1}$ ; 1820 (w) [ $\nu(\text{TiC}\equiv\text{CSi})$ ], 1587 (w) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{CSi})$ ]  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.29 (s, 18 H, SiMe $_3$ ), 0.36 (s, 18 H, SiMe $_3$ ), 0.79 (s, 12 H, SiMe $_2$ ), 5.5–5.6 (m, 8 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ).

### 3.6. Darstellung von $[\text{Ti}]\{[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{C})\text{Co}_2(\text{CO})_6]-\text{SiMe}_2-[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6]\}_2$ (**14**)

280 mg (0.41 mmol) **5** werden in 100 ml n-Pentan/Toluol (1:1) gelöst und zügig mit 560 mg (1.64 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , gelöst in 100 ml Toluol, bei 25 °C versetzt. Unter CO-Entwicklung färbt sich die zunächst orangefarbene Reaktionslösung braun. Man rührt 1 h, filtriert durch Kieselgur und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Ölpum-

pumpenvakuum. **14** fällt als braunes, viskoses Öl an. Ausbeute: 650 mg (0.36 mmol, 88% bez. auf eingesetztes **5**).

Gef.: C, 38.28; H, 3.57.  $\text{C}_{58}\text{H}_{56}\text{Co}_8\text{O}_{24}\text{Si}_6\text{Ti}$  (1825.23) ber.: C, 38.17; H, 3.07%. IR (KBr): 2082 (s), 2043 (vs), 2014 (vs), 1969 (m) [ $\nu(\text{CO})$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ ]  $\text{cm}^{-1}$ ; 1772 (m) [ $\nu(\text{TiC}\equiv\text{CSi})$ ], 1537 (s) [ $\nu(\text{SiC}\equiv\text{CSi})$ ]  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.2–0.5 (m, 36 H, SiMe $_3$ ), 0.9 (br s, 12 H, SiMe $_2$ ), 6.8–7.3 (m, 8 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ). FD-MS [ $m/z$  (rel. Int.)]:  $\text{C}_4\text{Si}_2\text{Me}_5[\text{Co}_2(\text{CO})_6]^+$  752 (100),  $\text{C}_4\text{Si}_2\text{Me}_5\text{Co}_2(\text{CO})_6^+$  466 (74).

### 3.7. Darstellung von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5)_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)\}$ (**19a**)

480 mg (0.42 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (**13**) werden in 20 ml Toluol gelöst und mit äquimolaren Mengen (200 mg, 0.42 mmol)  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5)_2$  (**3a**) bei 25 °C versetzt. Nach 2 h Rühren bei 25 °C werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt, der verbleibende dunkelrote Feststoff in 5 ml Diethylether aufgenommen und mit 20 ml n-Pentan überschichtet. Bei 25 °C kristallisiert  $\text{PPh}_3$ . Von der überstehenden Lösung wird dekantiert und die Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml n-Pentan aufgenommen und bei -30 °C kristallisiert. Verbindung **19a** erhält man in Form roter Nadeln. Ausbeute: 330 mg (0.39 mmol, 93% bez. auf eingesetztes **3a**).

Gef.: C, 65.41; H, 5.89.  $\text{C}_{46}\text{H}_{51}\text{PPdSi}_2\text{Ti}$  (845.38) ber.: C, 65.36; H, 6.08%. Schmp.: 144 °C. IR [ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ , KBr]: 2191 (w) (C $\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$ ), 1833 (w) (TiC $\equiv$ C)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.30 (s, 18 H, SiMe $_3$ ), 0.75 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 6 H, CH $_3$ ), 1.77 (q,  $J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 4 H, CH $_2$ ), 5.19 (t,  $J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.79 (t,  $J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 7.2–7.6 (m, 15 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.4 (SiMe $_3$ ), 13.3 (CH $_3$ ), 13.8 (CH $_2$ ), 69.0 (C $\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$ ), 92.6 (C $\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$ ), 102.0 (TiC $\equiv$ C), 106.9 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 110.1 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 113.5 ( $^1\text{C}/\text{C}_5\text{H}_4$ ), 127.9 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.8 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 132.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 11.0$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^1\text{C}/\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 14.2$  Hz,  $^{\circ}\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 177.0 (TiC $\equiv$ C).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  37.0. FD-MS ( $m/z$ ):  $\text{M}^+$  846.

Kristallstrukturdaten von Verbindung **19a**: Einkristalle von **19a** wurden durch Abkühlen einer Lösung von **19a** in n-Pentan auf -30 °C erhalten. Kristalldimension:  $0.1 \times 0.3 \times 0.8$  mm $^3$ . **19a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Zellparametern  $a = 12.356(7)$ ,  $b = 13.111(4)$ ,  $c = 14.52(2)$  Å,  $\alpha = 91.42(8)$ ,  $\beta = 112.21(8)$ ,  $\gamma = 95.72(4)^\circ$ ,  $V = 2161.9(3)$  Å $^3$  und  $Z = 2$ ;  $d_{\text{ber.}} = 1.30$  g cm $^{-3}$ .

Mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer der Fa. Siemens (Nicolet) R3m/V wurden bei 297 K im Bereich von  $3.0^\circ \leq 2\theta \leq 58.5^\circ$  4803 unabhängige Reflexe [ $I \geq 2.5\sigma(I)$ ] gemessen [ $\mu(\text{Mo K}\alpha) =$



0.71 mm<sup>-1</sup>; Graphitmonochromator,  $\lambda = 71.069$  pm;  $\omega$ -Scan mit  $\Delta\omega = 1.2^\circ$  und  $3.0 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$ ] (Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktor, Exp. Absorptionskorrektur;  $\psi$ -Scan).

Lösungsmethode: Direkte Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (Programmsystem: SHELXTL-PLUS [26]). Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 4803 unabhängigen Reflexen [ $I \geq 2.5\sigma(I)$ ] zu  $R_1 = 0.057$  und  $R_2 = 0.048$ ; verfeinerte Parameter: 460. Restelektronendichte: 0.55 max,  $-0.53 \text{ min e \AA}^{-3}$ .

### 3.8. Darstellung von $\{[Ti](C \equiv C - SiMe_2 - C \equiv CSiMe_3)_2\}Pd(PPh_3)$ (20)

400 mg (0.59 mmol)  $\{[Ti](C \equiv C - SiMe_2 - C \equiv CSiMe_3)_2\}$  (5) werden in 100 ml Toluol gelöst und mit äquimolaren Mengen  $Pd(PPh_3)_4$  (13) bei 25 °C versetzt. Man läßt 12 h Rühren, filtriert durch Kieselerde und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Weitere Aufarbeitung vgl. Abschnitt 3.7. Ausbeute: 540 mg (0.51 mmol, 87% bez. auf eingesetztes 5).

Gef.: C, 59.23; H, 6.57.  $C_{52}H_{71}PSi_6PdTi$  (1049.92) ber.: C, 59.49; H, 6.82%. IR [ $\nu(C \equiv C)$ , KBr]: 1814 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.20 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 0.24 (s, 12 H, SiMe<sub>2</sub>), 0.35 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 5.57 (t, 4 H,  $J_{HH} = 2.3 \text{ Hz}$ , C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.74 (t, 4 H,  $J_{HH} = 2.3 \text{ Hz}$ , C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.2–7.6 (m, 15 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.1 (SiMe),  $\delta$  0.7 (SiMe), 1.1 (SiMe), 107.5 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 111.1 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 111.5 (<sup>1</sup>C/C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 110.9 (C $\equiv$ CSiMe<sub>2</sub>), 112.4 (C $\equiv$ C–SiMe<sub>3</sub>), 115.0 (C $\equiv$ CTi), 128.2 (D,  $J_{PC} = 9.3 \text{ Hz}$ , <sup>m</sup>C/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.2 (<sup>p</sup>C/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.8 (D,  $J_{PC} = 15.1 \text{ Hz}$ , <sup>o</sup>C/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 138.4 (D,  $J_{PC} = 29.4 \text{ Hz}$ , <sup>i</sup>C/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 209.8 (TiC $\equiv$ C). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  31.3. FD-MS ( $m/z$ ): M<sup>+</sup> 1049.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Thomas Jannack sind wir für die Aufnahme der Massenspektren dankbar.

### Literaturverzeichnis

- [1] H. Lang, D. Seyferth, Z. Naturforsch. 45b (1990) 212.
- [2] Darstellung von  $(\eta^5 - C_5H_5)_2Ti(C \equiv SiMe_3)_2$ : G.L. Wood, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, Inorg. Chem. 28 (1989) 382.
- [3] H. Lang, S. Blau, B. Nuber, L. Zsolnai, Organometallics 14 (1995) 3216.
- [4] K. Weiss, U. Neugebauer, S. Blau, H. Lang, J. Organomet. Chem. 520 (1996) 171.
- [5] H. Lang, S. Blau, A. Muth, K. Weiss, U. Neugebauer, J. Organomet. Chem. 490 (1995) C32.
- [6] M. Ciriano, J.A.K. Howard, J.L. Spencer, F.G.A. Stone, H. Wade, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1979) 1749; J.R. Berenguer, J. Fornies, E. Lalinde, A. Martin, Angew. Chem. 106 (1994) 2196.
- [7] H. Lang, K. Köhler, S. Blau, Coord. Chem. Rev. 143 (1995) 113 und dort zit. Lit.
- [8] H. Lang, L. Zsolnai, J. Organomet. Chem. 406 (1991) C5; H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, Bull. Chem. Soc. Jpn. 66 (1993) 429.
- [9] H. Lang, M. Herres, W. Imhof, J. Organomet. Chem. 465 (1994) 283.
- [10] K. Yasufuku, H. Yamazaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 45 (1972) 2664; H. Lang, W. Imhof, Chem. Ber. 125 (1992) 1307.
- [11] H. Lang, W. Imhof, Chem. Ber. 125 (1992) 1307.
- [12] H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, W. Imhof, J. Organomet. Chem. 409 (1991) C7; M. Herres, H. Lang, J. Organomet. Chem. 480 (1994) 235.
- [13] H. Lang, M. Weinmann, Synlett (1996) 1 und dort zit. Lit.
- [14] M.D. Janssen, K. Köhler, M. Herres, A. Dedieu, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 4817; M.D. Janssen, M. Herres, A. Dedieu, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1995) 925; M.D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, Organometallics 14 (1995) 1098; M.D. Janssen, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, J. Organomet. Chem. 505 (1995) 123; H. Lang, K. Köhler, M. Büchner, Chem. Ber. 128 (1995) 519.
- [15] H. Lang, K. Köhler, L. Zsolnai, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1996) 2043.
- [16] H. Lang, S. Blau, H. Pritzkow, L. Zsolnai, Organometallics 14 (1995) 1850; M.D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, Inorg. Chem. 35 (1996) 2476; H. Lang, M. Herres, K. Köhler, S. Blau, S. Weinmann, M. Weinmann, G. Rheinwald, W. Imhof, J. Organomet. Chem. 505 (1995) 85.
- [17] H. Lang, Chr. Weber, Organometallics 14 (1995) 4415.
- [18] H. Lang, W. Frosch, I.Y. Wu, S. Blau, B. Nuber, Inorg. Chem. 35 (1996) 6266.
- [19] H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, Organometallics 12 (1993) 5008; H. Lang, K. Köhler, B. Schiemenz, J. Organomet. Chem. 495 (1995) 135.
- [20] M.F. Lappert, Ch.J. Pickett, P.I. Riley, P.I.W. Yarrow, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1981) 805.
- [21] B. Happ, T. Bartik, C. Zucchi, M.C. Rossi, F. Ghelfi, G. Palyi, G. Varadi, G. Szalontai, I.T. Horvath, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, Organometallics 14 (1995) 809 und dort zit. Lit.
- [22] R.S. Dickson, A.R. Fraser, Adv. Organomet. Chem. 12 (1974) 323; H. Lang, H. Keller, W. Imhof, S. Martin, Chem. Ber. 123 (1990) 417.
- [23] H. Lang, S. Blau, G. Rheinwald, L. Zsolnai, J. Organomet. Chem. 494 (1995) 65 und dort zit. Lit.; B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, D.A. Wilkinson, J. Organomet. Chem. 408 (1991) C9.
- [24] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III, The International Union of Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1968.
- [25] L. Brandsma, in Preparative Acetylenic Chemistry, Elsevier, 1988.
- [26] G.M. Sheldrick, SHELXS-86, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1986, 1993.